

УДК 541.64:547.315.2

# ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С ЛАНТАНИДАМИ В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ<sup>1</sup>

© 1999 г. В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, С. Б. Гольштейн,  
В. Л. Соколова, Г. Н. Бондаренко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.07.98 г.  
Принята в печать 17.09.98 г.

Изучена полимеризация бутадиена под влиянием лантанидорганических соединений, образующихся при взаимодействии лантанидов с функциональными производными бензола в условиях механической активации (дроблении металла). Установлено, что стереоспецифичность действия изученных соединений определяется природой металла и типом функциональных групп производных бензола.

При взаимодействии ароматических углеводородов с лантанидами в условиях высокоэнергетической механической активации протекают две основные реакции – раскрытие ароматического ядра с образованием полисопряженного полимера и внедрение металла по связи C–H или C–C исходного углеводорода с образованием σ-лантанидорганического соединения [1, 2]. Реакционные смеси являются эффективными катализаторами *цис*-полимеризации бутадиена и изопрена в отсутствие каких-либо добавок [3]. Активными центрами полимеризации диенов являются диорганолантаниды. Дополнительный вклад в *цис*-стереорегулирование может вносить взаимодействие активного центра с массой активированного металла или образование донорно-акцепторного комплекса полисопряженного полимера, присутствующего в реакционной смеси, с металлоорганической составляющей активного центра. При этом отмечалась высокая эффективность систем с участием европия, тогда как в классических системах Циглера–Натта катализаторы на основе европия характеризуются крайне низкой активностью [4].

Взаимодействие лантанидов с функциональными производными бензола PhX (PhX – хлорбензол, анилин, аизол) в условиях механической активации также сопровождается образованием полисопряженных полимеров и σ-металлоорганических соединений. Последние образуются путем внедрения металла по связи C–Cl или C–H исходного соединения.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные о стереоспецифичности действия реакционных смесей, образующихся при взаимодействии указанных функциональных производных бензола с лантанидами в условиях механической активации. Полученные результаты показывают, что эффективность и стереоспецифичность действия этих соединений зависят как от природы использованных PhX, так и от природы металла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механическую активацию (дробление) металла проводили в энергонапряженной вибромельнице при комнатной температуре. В реактор из нержавеющей стали (объем камеры 105 мл, масса шаров из нержавеющей стали 288 г, диаметр шаров 3 мм) в атмосфере аргона вводили порошкообразный металл и соответствующий PhX. По

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32614а).

Полимеризация бутадиена на продуктах взаимодействия PhX с лантанидами в условиях механической активации

PhX + Ln	T, °C	Время	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		
				1,4-цис	1,4-транс	1,2-
Хлорбензол + Nd	50	10 ч	83	91	7.5	1.5
Хлорбензол + Eu	50	30 суток	0			
Анизол + Nd	20	12 ч	69	84	12.5	3.5
Анилин + Nd	20	30 суток	5	24.5	32	43.5
Анилин + Gd	20	30 суток	0.5	24.0	10.5	65.5
Мезитилен + Nd	20	12 ч	73	93	4.5	2.5
Мезитилен + Nd с добавкой анилина*	20	30 ч	1	77	16	7

\* Анилин введен в полимеризационную смесь в количестве 50 мол. % от Nd.

окончании дробления реакционную смесь, представляющую собой подвижную суспензию черного цвета, содержащую полисопряженный полимер, металлоорганические соединения и непрореагировавшие металл и PhX, переводили в специальный стеклянный сосуд. После этого из реакционной смеси тщательно удаляли непрореагировавший PhX. В высушенный в вакууме остаток добавляли определенное количество бензола или гексана. Все операции осуществляли в условиях, исключающих контакт с влагой и кислородом. Полученную суспензию использовали в качестве катализатора полимеризации диенов. Полимеризацию проводили в среде гексана в ампулах, заполнившихся в атмосфере аргона. Концентрация диена в растворе составляла 5 моль/л. Суспензию вводили в количестве, соответствующем 0.1% металла по отношению к мономеру. Растворители и мономеры подвергали очистке и осушке по методикам, принятым при работе с металлоорганическими соединениями, чувствительными к влаге и кислороду. По окончании полимеризации полимер выделяли осаждением метанолом и сушили в вакууме. Микроструктуру полимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии по принятым методикам.

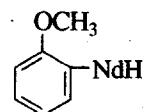
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены данные, характеризующие эффективность и стереоспецифичность действия реакционных смесей, получающихся при

взаимодействии PhX с лантанидами и свободных от исходного PhX.

Система PhCl + Nd является достаточно эффективным катализатором цис-полимеризации бутадиена; образующийся полимер содержит свыше 90% 1,4-цис-звеньев. Напротив, продукт взаимодействия PhCl с европием оказался совершенно неактивным при полимеризации бутадиена.

Металлоорганическое соединение, образующееся при взаимодействии анизола с неодимом, по эффективности сопоставимо с системами PhCl + Nd и ароматический углеводород + Ln [3], но стереоспецифичность его действия в отношении формирования 1,4-цис-звеньев несколько ниже. Последнее может быть обусловлено электронодонорным действием кислорода эфирной группы в активном центре

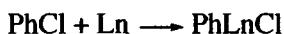


Реакционные смеси, полученные при взаимодействии анилина с неодимом или гадолинием, характеризуются крайне низкой активностью при полимеризации бутадиена, а образующиеся полимеры имеют необычную для лантанидных систем микроструктуру – содержат 43–65% 1,2-звеньев.

Полученные результаты указывают на то, что стереоспецифичность и эффективность действия металлоорганических соединений, образующихся при взаимодействии PhX с лантанидами в

условиях механической активации определяются природой металла (в случае систем на основе хлорбензола) и природой исходного соединения  $\text{PhX}$ .

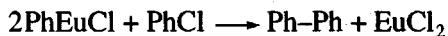
Образование металлоорганических соединений из хлорбензола и лантанидов протекает путем внедрения металла по связи C–Cl



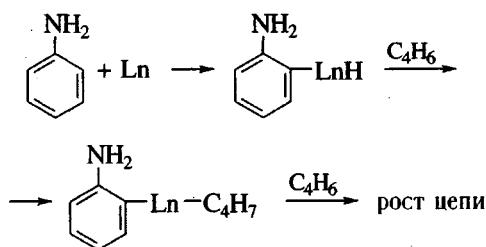
Дальнейшее развитие реакции зависит от природы металла. В случае неодима, для которого характерна устойчивая степень окисления, равная трем, конечным продуктом взаимодействия, по-видимому, является фенилнеодимихлорид



который, как было показано [5], является активным центром *цис*-полимеризации диенов. Для Европии наиболее характерна степень окисления, равная двум. Промежуточный неустойчивый продукт первичной реакции  $\text{PhEuCl}$  может разлагаться в соответствии с реакцией<sup>2</sup>



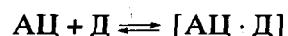
Можно полагать, что образование лантанид-органических соединений из анилина и анизола происходит путем внедрения металла по связи C–H бензольного кольца, находящейся в *ортого*-положении к заместителю, подобно тому, как протекает металлирование монозамещенных бензола щелочными металлами. Реакция инициирования полимеризации протекает, по-видимому, по связи Ln–H.



В соответствии с указанной последовательностью реакций в изученных нами системах электронодонорный компонент должен быть химически связан с металлом активного центра. Благодаря этому он оказывает сильное влияние на микроструктуру образующегося ПБ, выражаю-

<sup>2</sup> Вероятность протекания такой реакции подтверждается наличием бифенила в продуктах взаимодействия фенилхлорида с европием.

щееся в повышенном содержании 1,2-звеньев. В системах Циглера–Натта свободный электронодонор образует донорно-акцепторный комплекс с активным центром (АЦ)



Связь эта менее прочная, и влияние электронодонорной добавки может быть слабее.

Для проверки этого предположения было изучено влияние анилина на стереоспецифичность действия продукта взаимодействия мезитилена с неодимом. Сама по себе эта система, как и система на основе других ароматических углеводородов и лантанидов, является достаточно эффективным катализатором *цис*-полимеризации диенов. Введение анилина в количестве 50 мол. % к Nd приводит к резкому снижению скорости, а образовавшийся полимер содержит преимущественно 1,4-*цис*-звенья (77%) и лишь 7% 1,2-звеньев.

Такая разница в микроструктуре ПБ, полученного с металлоорганическим соединением, образующимся при взаимодействии анилина с неодимом, по сравнению с системой мезитилен + Nd, где анилин введен уже в полимеризационную смесь, дает дополнительное подтверждение вывода о том, что инициирование происходит по связи Nd–H. Связь C–Nd в HNdC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> не участвует в реакции инициирования и роста цепи, но аминогруппа, химически связанная с бензольным кольцом, оказывает большое влияние на стереоспецифичность действия катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Гольштейн С.Б., Бондаренко Г.Н., Черненко Г.М. // Докл. РАН. 1993. Т. 328. № 1. С. 58.
2. Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Гольштейн С.Б., Соколова В.А. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 6. С. 483.
3. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Яковлев В.А., Гольштейн С.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 442.
4. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Толстиков Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 467.
5. Авдеева О.Г., Маркевич И.Н., Шараев О.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.

**Polymerization of Butadiene with Organometallic Compounds Prepared  
by the Reaction of Benzene Functional Derivatives and Lanthanides  
under the Conditions of Mechanical Activation**

**V. A. Yakovlev, E. I. Tinyakova, S. B. Gol'shtein, V. L. Sokolova, and G. N. Bondarenko**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract**—Polymerization of butadiene initiated by organolanthanide compounds prepared by the reaction of lanthanides with the benzene functional derivatives conducted using mechanical activation (ball milling) was studied. It was shown that the stereospecificity of the organolanthanide compounds under investigation is determined by the nature of the metal and the functional groups of benzene derivatives.